

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-023631

(43)Date of publication of application : 26.01.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01B 31/04

H01M 4/02

(21)Application number : 11-190904

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD
SONY CORP

(22)Date of filing : 05.07.1999

(72)Inventor : JO TAKESHI
FUJIWARA TORU
NAGAMINE MASAYUKI
KOMARU TOKUO
FUJISHIGE YUSUKE**(54) MANUFACTURE OF GRAPHITE FOR NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture graphite powder having high crystallinity and discharge capacity, and increased charge/discharge efficiency by adding boron compound as graphitization catalyst.**SOLUTION:** After preliminarily treated by heating to form macro molecule preferably in existence of nitriding agent (such as nitric acid), tar and/or pitch is treated by heating to generate a bulk mesophase in existence of 0.001 to 5 wt.% of boron compound as B conversion amount to mesophase, and the mesophase after crushed is treated by heating to carbonize or graphitize so as to manufacture graphite powder.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-23631

(P2001-23631A)

(43) 公開日 平成13年1月26日 (2001.1.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 6
C 0 1 B 31/04	1 0 1	C 0 1 B 31/04	1 0 1 B 5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	D 5 H 0 1 4

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-190904

(22) 出願日 平成11年7月5日 (1999.7.5)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 城 毅

東京都台東区池之端1丁目2番18号 住友

金属工業株式会社電子部品事業部内

(74) 代理人 100081352

弁理士 広瀬 章一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池負極用黒鉛粉末の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 黒鉛化触媒であるホウ素化合物を添加して、結晶化度と放電容量が高く、充放電効率も改善された黒鉛粉末を製造する。

【解決手段】 タールおよび/またはピッチを、好ましくはニトロ化剤 (例、硝酸) の存在下で予備加熱処理して高分子量化した後、B換算量で 0.001~5 wt% のホウ素化合物の存在下で熱処理してバルクメソフェーズを生成させ、メソフェーズ化し、このメソフェーズを粉碎後にさらに熱処理して、炭化および黒鉛化して黒鉛粉末を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 タールおよび／またはピッチをB換算量で0.001～5wt%のホウ素化合物の存在下で熱処理してメソフェーズ化し、得られたメソフェーズをさらに熱処理して炭化および黒鉛化することを特徴とする、リチウムイオン二次電池負極用黒鉛粉末の製造方法。

【請求項2】 メソフェーズ化をバルクメソフェーズが生成するように行い、メソフェーズ化終了後のいずれかの時点で少なくとも一回の粉碎を行う、請求項1記載の方法。

【請求項3】 メソフェーズ化前に、タールおよび／またはピッチをニトロ化剤の存在下で予備処理する、請求項1または2記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系二次電池であるリチウムイオン二次電池の負極に用いる黒鉛粉末の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン二次電池は、正極にリチウム化合物（例、リチウムとNiやCo等の遷移金属との複合酸化物）など、負極にリチウムイオンを可逆的に吸蔵・放出できる炭素材料、電解質にリチウム化合物を有機溶媒に溶解させた溶液を用いた、非水系二次電池である。

【0003】負極にリチウム金属またはリチウム合金を用いたリチウム二次電池は、電池容量は非常に高くなるものの、充電時のリチウムのデンドライト状態で析出や微粉化のためにサイクル寿命および安全性に問題を生ずる。これに対し、負極を炭素材料から構成したリチウムイオン二次電池では、電池内でリチウムが常にイオンの形で存在し、金属として析出することが避けられるため、リチウム二次電池の上記問題点が解決できる。

【0004】リチウムイオン二次電池は、安全性が高くサイクル寿命が長い上、作動電圧とエネルギー密度が高い、短時間で充電が可能、非水系電解液のためアルカリ電解液に比べて耐漏液性に優れている、といった特長があり、小型二次電池として急速に普及しているのは周知の通りである。さらに、電気自動車のバッテリー等の大型電池としての利用についても研究が進んでいる。

【0005】リチウムイオン二次電池の負極に用いる炭素材料には、結晶質の黒鉛、黒鉛の前駆体である易黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）、高温処理しても黒鉛に成らない難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）がある。ピッチや樹脂等の有機物を、不活性雰囲気中1000℃程度にて揮発分がなくなるまで熱処理することで、ソフトカーボンやハードカーボンが得られるが、特にハードカーボンは結晶性が低く非晶質な構造を持つ材料である。一方、黒鉛はソフトカーボンを2500℃程度以上の温度で熱処理することにより得られる。いずれの場合も、粉末化した

材料を通常は少量の結着剤（通常は有機樹脂）を用いて成形し、集電体となる電極基板に圧着させることにより電極（負極）が形成される。

【0006】黒鉛からなる負極では、充電時には、層状構造を持つ黒鉛結晶の層間に電解液からリチウムイオンが吸蔵（インターカレート）され、放電時にはその電解液への放出（デインターカレート）が起こる。層間に吸蔵されるリチウムイオンの量は最大で C_6Li に相当する量であり、その場合の容量は372 mAh/gとなる。従って、この容量が理論的な最大容量となる。

【0007】一方、より結晶性の低い炭素材料を負極に用いると、容量は大きく変化し、場合によっては黒鉛系負極材料の理論最大容量（372 mAh/g）を超える容量が得られることも報告されている。炭素材料は結晶が発達していないため、層間へのリチウムイオンの吸蔵に加えて、層間以外に結晶の格子欠陥等の部分にもリチウムイオンが吸蔵されるためではないかと考えられる。しかし、炭素材料は、黒鉛より密度が低いため、たとえ黒鉛より容量が高くても、単位体積当たりで比べた容量は低くなり、体積が決まっている電池用途では不利となる。以上より、黒鉛の方がリチウムイオン二次電池の負極材料として有利であると考えられる。

【0008】黒鉛を負極とするリチウムイオン二次電池では、一般に黒鉛化度（即ち、黒鉛結晶化度）が高いほどLiイオン格納量が增大し、負極材料の放電容量が増大することが知られている。黒鉛の結晶化度の指標として、一般に d_{002} [層状構造の黒鉛結晶面（002面またはc面）の層間距離] が使用されている。この d_{002} が小さいほど（即ち、理想的な黒鉛結晶の d_{002} 値である0.3354 nm に近づくほど）黒鉛の結晶化度は高くなる。

【0009】炭素材料の製造において、ホウ素化合物の存在下で原料（ピッチ、有機樹脂など）を熱処理すると、炭素中にホウ素原子がドーピングされるため、放電容量が高くなることが、例えば、特開平3-245458号公報、同5-251080号等に開示されている。しかし、これは黒鉛化していない低結晶性の炭素材料の場合である。

【0010】一方、黒鉛材料についても、黒鉛化触媒として作用するホウ素化合物の存在下で炭素材料を2500℃以上の温度に加熱して黒鉛化させると、黒鉛化度が高く、光学的異方性相の発達した組織を持つ黒鉛粉末が得られ、放電容量、充放電効率およびサイクル特性が改善されることが、特開平8-31422号公報に記載されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、ホウ素化合物の黒鉛化触媒としての機能に着目して、特開平8-31422号の方法を追試してみたが、大量のホウ素化合物を添加しないと放電容量が大きく改善できないことが判明した。しかし、大量に添加すると、充放電効率が低下することになり、放電容量と充放電効率を同時に改善

することは困難であることが分かった。

【0012】本発明はこの問題を解決することを課題とする。具体的には、ホウ素化合物の黒鉛化触媒としての機能を効果的に利用し、放電容量と充放電効率が何れもが改善された黒鉛粉末を提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、黒鉛化触媒であるホウ素化合物を炭素材料の黒鉛化熱処理時に添加すると、材料中のホウ素化合物の分散が不均一になり、そのため多量にホウ素化合物を添加しないと、黒鉛化触媒としてのホウ素化合物の機能が十分に発揮できないことを究明した。そこで、ホウ素化合物を黒鉛化までの各段階で添加して黒鉛粉末を作ったところ、炭化前のまだ十分な溶解性が残っている段階、つまりメソフェーズ化前のタールまたはピッチに添加することにより、材料中のホウ素化合物の均一分散が確保され、上記課題を解決できることを見出した。

【0014】ここに、本発明は、タールおよび/またはピッチをB換算量で0.001~5wt%のホウ素化合物の存在下で熱処理してメソフェーズ化し、得られたメソフェーズをさらに熱処理して炭化および黒鉛化し、いずれかの時点で粉碎を行うことを特徴とする、リチウムイオン二次電池負極用黒鉛粉末の製造方法、である。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の黒鉛粉末の製造方法に用いる原料は、タール（常温で液状）、またはタールの蒸留残渣であるピッチ（常温で固体または半固体）、或いはその両者である。原料としては、芳香族成分に富む石炭系のタール（コールタール）またはピッチが好ましいが、石油系のものも十分に使用できる。タールやピッチは、樹脂に比べて著しく安価である上、樹脂より易黒鉛化性であるので、黒鉛化原料に適している。

【0016】この原料を、少量のホウ素化合物の存在下で熱処理してメソフェーズ化する。タールやピッチを加熱しながら偏光顕微鏡で観察すると、ピッチはまず溶解して液状化した後、温度が400℃以上になると液相中に光学異方性の球形粒子が現れる。この粒子がメソフェーズ小球体である。加熱を続けると、メソフェーズ小球体の量が増加し、ついにはそれらが合体して、全体が光学異方性となる。この全体が光学異方性となった状態はバルクメソフェーズと呼ばれる。

【0017】本発明におけるメソフェーズ化は、メソフェーズ小球体とバルクメソフェーズのいずれを生成させるものでもよい。メソフェーズ小球体の場合、これを光学的に等方性のマトリックスから分離する必要がある。この分離は、例えば、溶媒抽出などで行うことができるが、この分離が製造工程に加わる上、多量の溶媒が必要であり、さらにマトリックスの分だけ収量が少なくなる。従って、分離操作が不要で、収量も多くなるバルクメソフェーズの方が有利である。特に、油分がほぼ完全

に除去され、融着性を実質的に持たないバルクメソフェーズとすることが、その後の熱処理中での融着が避けられることから好ましい。

【0018】メソフェーズ化のための熱処理温度は特に制限されないが、通常は400~600℃、好ましくは450~550℃である。この熱処理中に、油分が揮発するので、その揮発を促進するため、熱処理を10~100 Torr程度の減圧下で行うことが好ましい。大気圧で熱処理する場合には、油分の除去を促進し、かつ熱処理中の材料の酸化を防止するため、窒素ガスなどの不活性ガスの流通下で熱処理を行うことが好ましい。

【0019】熱処理時間は、所望のメソフェーズ化（メソフェーズ小球体またはバルクメソフェーズの生成）が起こるように選択する。当然ながら、他の条件が同じであれば、バルクメソフェーズの生成には、メソフェーズ小球体の生成より長い熱処理時間が必要である。しかし、十分な減圧と適切な温度を選択すれば、数時間程度の熱処理時間で、上記の好ましいバルクメソフェーズ（実質的に融着性のないもの）を得ることができる。

【0020】このメソフェーズ化の熱処理前に、ニトロ化剤の存在下で原料を加熱することにより予備処理してもよい。この予備処理により、原料へのニトロ基導入が促進され、ニトロ基同士の反応で原料が二量体化または多量体化することによる重合によって、原料がより高分子量化する。その結果、メソフェーズ化と次の炭化における揮発分の量が減少し、最終的に得られる黒鉛粉末の収量が増大する。

【0021】ニトロ化剤は、メソフェーズ化の熱処理中に添加することも考えられるが、そうすると熱処理で生成したメソフェーズの組織（偏光顕微鏡で観察される模様）が変化することがある上、上記の高分子量化による収量増大の効果はほとんど得られなくなる。従って、ニトロ化剤による処理はメソフェーズ化熱処理の前に予備処理として行うことが好ましい。

【0022】この予備処理に用いるニトロ化剤の例としては、これらに限られないが、硝酸、硝酸アンモニウム、硝酸アセチル、ニトロベンゼン、ニトロトルエン、ニトロナフタレンなどが挙げられる。ニトロ化剤の添加量は、その種類や処理条件によっても異なるが、一般に原料の15wt%以下、好ましくは10wt%以下である。予備処理は、メソフェーズ化熱処理温度より低温、好ましくは400℃以下、より好ましくは100~400℃の温度で行い、揮発分の除去を促進するため、上記と同様の減圧条件とする（或いは不活性ガス流通条件）とすることが好ましい。加熱は、100~300℃の範囲内の第1段の加熱（主に原料のニトロ化が進行）と、その後の300~400℃の第2段の加熱（主に重合反応が進行）の2段階で行ってもよい。或いは、第2段の加熱はメソフェーズ化の過程で行うこともできる。予備処理時間は、通常は数時間以内、好ましくは2時間以内である。

【0023】本発明においては、このメソフェーズ化の熱処理を、ホウ素化合物の存在下で行う。ホウ素化合物は、黒鉛の結晶化度を高め（それにより放電容量を改善し）、或いは黒鉛化温度を低下させる作用を果たす黒鉛化触媒であって、メソフェーズ化に対しては実質的な作用を何ら及ぼさない。

【0024】ホウ素化合物としては、最終的な黒鉛化熱処理中またはそれまでに、炭素中にホウ素を原子状に孤立分散させることができる化合物がよい。このような化合物の例としては、有機ホウ素化合物、BC、 B_4C 、 B_6C 等の炭化ホウ素類、 B_2O_3 、 B_2O_5 、 B_4O_7 、 B_6O_9 等の酸化ホウ素類、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸、次ホウ酸等のホウ素オキソ酸やその塩等が挙げられる。塩は、アンモニウム塩またはリチウム塩が好ましく、熱分解後も残留するような金属塩は望ましくない。メソフェーズ化熱処理、炭化ホウ素、有機ホウ素化合物や酸化ホウ素は変化しないが、ホウ酸類は脱水を受けて酸化ホウ素に変化する。

【0025】ホウ素化合物は、メソフェーズ化する前のタールおよび／またはピッチ原料に添加するのが簡便であるが、材料に実質的な溶解性が残っている段階であれば、メソフェーズ化熱処理中に添加してもよい。即ち、メソフェーズ化熱処理の全体をホウ素化合物の存在下で行う必要はなく、その一部だけをホウ素化合物の存在下で行ってもよい。上述したニトロ化剤による予備処理を行う場合には、この予備処理後にホウ素化合物を添加してもよい。

【0026】ホウ素化合物の添加量は、B量に換算して、原料のタールおよび／またはピッチに対して0.001～5wt%の範囲内とする。添加量が0.001wt%未満では黒鉛の結晶化度についての改善効果がほとんど得られず、5wt%を超えると、結晶化度の改善効果が飽和する上、他の特性に対する悪影響が著しくなる。ホウ素化合物は、そのまま添加するより、適当な有機液体、特にタールやピッチとの相溶性に優れた有機液体（例、クレオソート油などの炭化水素油）に分散（または場合により溶解）させて添加することが好ましい。

【0027】メソフェーズ化熱処理が終了したら、生成したメソフェーズを取り出す。光学異方性のメソフェーズは、層状構造が発達しているため、易黒鉛化性であって、以前から黒鉛化材料として好ましいことが知られている。メソフェーズがバルクメソフェーズの場合は、生成物をそのまま取り出し、好ましくは粉碎してから次工程に供する。粉碎は後で行ってもよいが、次工程の処理を円滑に行うには、バルクメソフェーズを少なくとも粗粉碎しておくことが好ましい。メソフェーズ小球体の場合は、常法に従って、例えば溶剤抽出等により光学的に等方性のマトリックスから分離する。メソフェーズ小球体は溶解性が残っているため、その後の熱処理中での融着を防止するため、従来より行われているように軽く粒

子表面を酸化させ、融着性を低下させてもよい。メソフェーズ小球体は、一般には粉碎せずに使用されるが、粉碎することも可能である。

【0028】このメソフェーズをさらに熱処理して炭化および黒鉛化し、黒鉛粉末を得る。炭化は炭素以外の元素をほぼ完全に熱分解させて除去する工程であり、黒鉛化は黒鉛の層状結晶構造を発達させる工程である。この炭化と黒鉛化の熱処理は、従来と同様に実施すればよい。一般に炭化に必要な温度は700～1100℃であり、黒鉛化に必要な温度は2500℃以上である。炭化と黒鉛化は、同じ炉を使って1工程の焼成で実施することも不可能ではないが、黒鉛化温度が非常に高く、特殊な炉が必要になるため、通常は別工程で行う。

【0029】炭化と黒鉛化の熱処理はいずれも非酸化性雰囲気中で行う。熱処理雰囲気は、不活性ガス（例、窒素、アルゴン等の希ガス）と還元性ガス（例、水素と不活性ガスの混合ガス）のいずれでもよい。炭素の酸化は黒鉛化後の結晶化度の低下や比表面積の増大の原因となるため、雰囲気中の酸素、水蒸気、二酸化炭素等の酸化性ガスの濃度は極力低くすることが好ましい。黒鉛化温度では、水素等の還元性ガスや場合によっては窒素も炭素と反応する可能性があるため、黒鉛化時の熱処理雰囲気は、アルゴン等の希ガスが好ましい。

【0030】炭化は、前述したように700～1100℃、好ましくは800～1000℃の温度で行われる。この時の昇温速度は100℃/hr以下とすることが好ましい。昇温が速すぎると、比表面積の増大を生ずることがある。炭化の熱処理時間は、有機物が実質的に完全に除去されるように設定すればよく、通常は1～50時間の範囲である。この炭化時には、有機物の分解が起こり、多量のガスが発生するので、ガス排出手段を備えた加熱炉で熱処理することが好ましい。加熱炉として通常は電気炉が使用される。

【0031】黒鉛化は、高周波加熱炉や、炭素の直接通電により高温に抵抗加熱するアチソン型抵抗加熱炉で行われる。炭素材料を2500℃以上に加熱すると、炭素が結晶化して黒鉛になる。黒鉛化温度は高いほど結晶化が促進され望ましいが、あまり温度が高くなりすぎると黒鉛粉末が昇華する。好ましい黒鉛化温度は、2500～3200℃であり、黒鉛化熱処理時間は0.1～10時間である。本発明では、黒鉛化触媒であるホウ素化合物が存在するため、黒鉛化温度を低めにするか、および／または黒鉛化熱処理時間を短めにするができる。例えば、熱処理温度が同じであれば、ホウ素化合物の存在により熱処理時間を約半分程度に短縮することが可能となる。

【0032】炭化および／または黒鉛化中に、添加したホウ素化合物は分解し、周囲の炭素中にホウ素原子の状態で孤立分散し、最終的に生成した黒鉛の結晶構造の炭素原子の一部がホウ素で置換される。ホウ素添加量が少ないため、例えば過剰のホウ素が B_4C として析出するこ

とが避けられる。

【0033】黒鉛は粉末状でリチウムイオン二次電池の負極材料として使用されるので、バルクメソフェーズを炭化原料とした場合には、いずれかの段階で少なくとも一回の粉碎を行う必要がある。メソフェーズ小球体を炭化原料とした場合は、粉碎は必要ない場合もあるが、平均粒径を小さくするために粉碎してもよく、また炭化中に融着が起こった場合には粉碎が必要となることもある。負極材料に適した黒鉛粉末の平均粒径は、一般に5～35 μ mの範囲である。

【0034】粉碎は適当な粉碎機を用いて行えばよい。例えば、ハンマーミル、ボールミル、ロッドミルなどの衝撃または衝撃／摩砕が主に作用する粉碎機、或いはディスククラッシャー等の剪断が主に作用する粉碎機が使用できる。2種以上の粉碎機を併用してもよい。

【0035】粉碎時期は特に制限されないが、粉碎時期によって黒鉛粉末の表面積が異なってくる。一般に、黒鉛化後に粉碎すると、粉碎によって新たに創出された表面に欠陥が導入されるため、比表面積の大きな黒鉛粉末になる。比表面積が大きすぎると、負極への電解質の侵入が起こり易く、充放電効率や特にサイクル寿命に悪影響があるので、粉碎は黒鉛化前に行うことが好ましい。

【0036】炭化する材料がバルクメソフェーズの場合は、メソフェーズ化の熱処理を十分に行うことにより融着性をほとんど持たないメソフェーズを得ることができるので、炭化中の粒子の融着が起こりにくい。このような場合には、炭化前にメソフェーズを最終的な粒度まで粉碎することが好ましい。それにより、特に比表面積が小さく（例、1 m^2/g 以下）、結晶化度の高い黒鉛粉末を得ることが可能となる。炭化中に材料が部分的に溶融する場合には、炭化中の融着が避けられないので、炭化後に、または炭化前と炭化後の両方で粉碎することが好ましい。

【0037】なお、粗大粒子や微粒子を除去し、或いは平均粒径を調整するための分級は、黒鉛化後も含めて任意の時点で1回またはそれ以上行うことができる。また、例えば、黒鉛化後、或いは炭化後と黒鉛化後に、軽く付着した粒子をばくすための機械的な解砕を適宜行うことができる。

【0038】本発明の方法で製造された黒鉛粉末は、黒鉛化触媒であるホウ素の存在下で黒鉛化されているため、結晶が発達し、結晶化度（黒鉛化度）が高い。従って、炭素層状構造の層間距離 d_{002} が0.33610 nm以下、好ましくは0.33600 nm以下の黒鉛粉末を得ることができる。理想的な黒鉛結晶の d_{002} は0.3354 nmであるが、本発明の方法では d_{002} がこれより小さくなることもある。これは、炭素原子の一部がホウ素で置換されるため層間距離が縮むためではないかと考えられる。

【0039】一般に、本発明の方法で製造される黒鉛粉末の d_{002} は、ホウ素化合物の添加量が増えるほど小さ

くなる傾向があるが、ホウ素化合物の添加量が本発明で規定する上限より多くしても d_{002} はそれ以上はあまり小さくならない。この d_{002} の減少に応じて、黒鉛粉末をリチウムイオン二次電池の負極材料とした場合の放電容量が増大し、340 mAh/g 以上、好ましくは345 mAh/g 以上、場合によっては350 mAh/g を超える高い放電容量が得られる。

【0040】本発明の方法で製造された黒鉛粉末を用いて、常法に従って電極を作製し、リチウムイオン二次電池に負極として組み込むことができる。一般的な電極の製造方法は、黒鉛粉末を少量の適当な結着剤（例、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ヘキサフルオロポリプロピレン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース等）と一緒に湿式または乾式で成形し、集電体となる電極基板（例、銅箔などの金属箔）と一体化させる方法である。湿式成形の場合は、スラリーを電極基板上にスクリーン印刷または塗布し、ロール加圧して圧密化する方法が普通である。乾式成形の場合はホットプレス等により別に成形してから電極基板に熱圧着させる方法が採用できる。本発明の方法で製造された粉末と他の黒鉛粉末と併用して電極を製造することもできる。

【0041】

【実施例】減圧蒸留装置にコールドタールを入れ、ニトロ化剤として5wt%の濃硝酸を添加し、攪拌しながら80 Torr の減圧下で 350°Cに1時間加熱して、揮発分を除去しながら予備処理を行った。この温度での加熱では、メソフェーズの生成は起こらなかった。

【0042】予備処理で得られたビッチ様の炭素質材料に、粒径が45 μ m以下の $B_{10}C$ 粉末を重量で5倍量のクレオソート油に分散させた分散液を加えて混合し、1時間攪拌した後同じ蒸留装置を用いて、80Torrの減圧下で 500°Cに5時間加熱してバルクメソフェーズを生成させた。このバルクメソフェーズを冷却後に取り出し、ハンマーミルで平均粒径が35 μ mになるように粉碎した。このバルクメソフェーズ粉末の試料を窒素雰囲気中で1000°Cまで加熱したところ融着性を示さなかった。

【0043】このバルクメソフェーズ粉末を、窒素ガスを流通させた電気炉に移し、10°C/分の昇温速度で1000°Cに加熱し、その温度に5時間保持して炭化させた。得られた炭化材を、黒鉛化炉（黒鉛ヒーターを用いた抵抗加熱炉）に移し、アルゴン雰囲気下で50°C/分の速度で2800°Cに昇温させ、この温度に5時間保持して黒鉛化した。

【0044】得られた黒鉛粉末を解砕し、分級した後、以下の方法による電極の作製に用いた。黒鉛粉末90重量部とポリフッ化ビニリデン粉末10重量部を溶剤のN-メチルピロリドン中で混合し、ペースト状にした。得られたペースト状の負極材料を、電極基板の厚さ20 μ mの銅箔上にドクターブレードを用いて均一厚さに塗布し、乾

燥させて1 ton/cm² の冷間プレスで圧縮後、真空中120℃で乾燥した。ここから切り出した面積1 cm² の試験片を電極（負極）として使用した。

【0045】負極特性の評価は、対極、参照極に金属リチウムを用いた3極式定電流充放電試験により行った。電解液にはエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に1 M濃度でLiClO₄を溶解した非水溶液を使用した。放電容量は、0.3 mA/cm²の電流密度でLi参照極に対して0.0 Vまで充電して負極中にLiを格納させた後、同じ電流密度でLi参照極に対して1.50 Vまで放電（Liイオンの放出）を行う充放電サイクルを10サイクル行い、2～10サイクルの9回の放電容量の平均値である。また、初回の充放電において充電に要した電気量に対する放電時の電気量の割合（％）として充放電効率を算出した。これらの結果を、メソフェーズ化熱処理前に添加したホウ素化合物のB換算添加量（B添加量、原料コールタールに対するwt％）および黒鉛粉末の*

* d₀₀₂ 値と一緒に表1に示す。

【0046】黒鉛粉末のd₀₀₂は、その粉末の粉末法X線回折図から、国際公開番号W098/29335と同様にして求めた値である。

【0047】なお、比較のために、メソフェーズ化前に添加したホウ素化合物の量が多すぎる場合、および対照としてホウ素化合物を添加しない場合についても、上記と同様に黒鉛粉末を製造し、その特性を評価した。

【0048】また、従来例として、ホウ素化合物の添加時期を、メソフェーズ化熱処理前ではなく、黒鉛化前（即ち、炭化材にホウ素化合物を添加）に変更した以外は、上記と同様に黒鉛粉末を製造し、同じくその特性を評価した。これらの比較例と従来例の結果も表1に併せて示す。

【0049】

【表1】

試験No.	B添加量 (wt%)	B添加時期	d ₀₀₂ (nm)	放電容量 (mAh/g)	充放電効率 (%)	備考
1	0	—	0.33675	290	85	対照例
2	0.005	メソフェーズ化前	0.33605	345	93	本発明例
3	1.0		0.33600	350	93	
4	5.0		0.33596	355	92	
5	10.0		0.33596	355	80	
6	0.01	黒鉛化前	0.33629	330	91	従来例
7	1.0		0.33625	335	89	
8	15.0		0.33609	342	75	

【0050】表1からわかるように、メソフェーズ化前にホウ素化合物を添加し、メソフェーズ化、炭化および黒鉛化の熱処理を行って黒鉛粉末を製造することにより、ホウ素化合物を添加しない対照例に比べて、d₀₀₂が著しく小さい黒鉛粉末を得ることができた。d₀₀₂は、ホウ素化合物の添加量が増すほど小さくなるが、B量を5 wt%から10 wt%に増やしてもd₀₀₂の減少はほとんどなかった。放電容量はほぼd₀₀₂の減少に対応して増大した。一方、充放電効率はホウ素化合物の添加量が多くなると低下し、B添加量が10 wt%に増えると、ホウ素化合物を添加しない対照例より著しく低くなった。しかし、B添加量が5 wt%以下であれば、90%以上の充放電効率を確保できた。従って、本発明によれば、放電容量と充放電効率の両者を著しく増大させることができる。

【0051】一方、特開平8-31422号公報に記載されているようにホウ素化合物を黒鉛化前の炭化材に混合した従来例では、やはりd₀₀₂が減少した黒鉛粉末を得ることができるが、d₀₀₂の値の減少効果が本発明例に比べて非常に小さく、例えばB添加量を15 wt%まで増やしても、なおd₀₀₂値は本発明例に比べて大きく、特にB

添加量と同じ場合を比較すると著しく大きくなった。そのため、放電容量の向上も本発明例に比べて小さくなった。さらに、B添加量をこのように増やすと充放電効率が大きく低下した。

【0052】本発明例と従来例を比較すると、本発明に従って、材料にまだ溶融性が残っているメソフェーズ化前の材料に、黒鉛化触媒であるホウ素化合物を添加することの優位性（即ち、d₀₀₂の減少、放電容量と充放電効率の増大への効果が大きく現れること）は明らかである。一般に、触媒は、従来例のように、触媒を必要とする反応の直前に加えるのが普通である。これに対し、本発明では、黒鉛化触媒を、黒鉛化より2つ前の熱処理工程時に添加するのであるから、触媒の使い方としては特異的であることに留意されたい。

【0053】

【発明の効果】本発明によれば、安価なタールおよび/またはピッチを原料とし、メソフェーズ化熱処理前に黒鉛化触媒であるホウ素化合物を少量だけ添加することで、結晶化度が著しく向上し、放電容量と充放電効率のどちらも著しく改善された、リチウムイオン二次電池の負極用黒鉛粉末を安定して製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤原 徹
東京都台東区池之端1丁目2番18号 住友
金属工業株式会社電子部品事業部内
(72)発明者 永峰 政幸
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1
株式会社ソニー・エネルギー・テック郡山
工場内

(72)発明者 小丸 篤雄
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1
株式会社ソニー・エネルギー・テック郡山
工場内
(72)発明者 藤重 祐介
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1
株式会社ソニー・エネルギー・テック郡山
工場内

Fターム(参考) 4G046 EA02 EB13 EC02 EC06 EC08
5H003 AA02 AA04 BA00 BA01 BA04
BB01 BB02 BC01 BD04
5H014 AA02 BB00 BB01 HH00 HH01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.